

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1 9 9 9 年 1 2 月 9 日

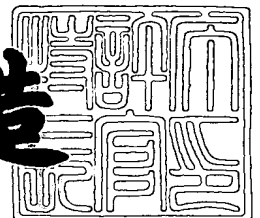
出 願 番 号
Application Number: 平成 1 1 年 特 許 願 第 3 5 0 2 6 7 号

出 願 人
Applicant(s): シャープ株式会社

2 0 0 0 年 9 月 2 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 7 9 6 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 99J01684

【提出日】 平成11年12月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
H05B 33/10

【発明の名称】 有機 L E D 層形成用塗液とそれを用いた有機 L E D 素子の製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 藤田 悦昌

【特許出願人】
【識別番号】 000005049
【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】
【識別番号】 100065248
【弁理士】
【氏名又は名称】 野河 信太郎
【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014203
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9003084

特平 1 1 - 3 5 0 2 6 7

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機LED層形成用塗液とそれを用いた有機LED素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機LED素子中の有機LED層をインクジェット方式により形成する際に使用される塗液であって、塗液が、少なくとも溶媒と重量平均分子量が600000未満の有機材料とを含有することを特徴とする有機LED層形成用塗液。

【請求項2】 塗液が、20℃において10mPa・s以下の粘度を有する請求項1に記載の塗液。

【請求項3】 溶媒が、20℃において10mmHg以下の蒸気圧の溶媒を少なくとも1種含む請求項1又は2に記載の塗液。

【請求項4】 有機材料が電気導電性を有する請求項1～3のいずれか1つに記載の塗液。

【請求項5】 有機材料が蛍光性を有する請求項4に記載の塗液。

【請求項6】 請求項1～5記載の有機LED層形成用塗液を用い、インクジェット方式により有機LED素子中の1層又は複数層からなる有機LED層の少なくとも1層を形成することを特徴とする有機LED素子の製造方法。

【請求項7】 インクジェット方式により形成される有機LED層が、有機発光層、電荷輸送層又はそれら両層である請求項6に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機LED層形成用塗液とそれを用いた有機LED素子の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、インクジェット方式による有機LED素子中の有機LED層の製造に際して、インクジェットのヘッドでの目詰まりを防止し、連続して安定的に有機LED層を作製することができる有機LED層形成用塗液とそれを用いた有機LED素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、有機材料を用いた有機LED素子中の有機LED層（例えば、有機発光層）の製造には、スピコート法が用いられていた。しかし、この方法では、有機LED層のパターニングによるカラー化は非常に困難とされてきた。

しかし、近年、このひとつの解決法として、有機LED層を、インクジェット方式によりパターン化して製造する方法が提案された（特開平10-12377号公報、Appl. Phys. Lett. 72, 9519, 1998）。

しかし、インクジェット方式を用いて有機LED層を製造する場合、有機LED層形成用塗液が、インクジェットのヘッドでの目詰まりを起こし易く、連続して安定的に有機LED層を作製することが困難であるという問題が生じていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような事情を鑑み、鋭意検討を行った結果、ヘッドでの目詰まりの原因が、従来の有機LED層の製造においては問題とされなかった有機材料の分子量と密接に関係があることを意外にも見出し、本発明に至った。

かくして本発明によれば、有機LED素子中の有機LED層をインクジェット方式により形成する際に使用される塗液であって、塗液が、少なくとも溶媒と重量平均分子量が60000未満の有機材料とを含有することを特徴とする有機LED層形成用塗液が提供される。

更に本発明によれば、上記有機LED層形成用塗液を用い、インクジェット方式により有機LED素子中の1層又は複数層からなる有機LED層の少なくとも1層を形成することを特徴とする有機LED素子の製造方法が提供される。

【0004】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

有機LED素子は、少なくとも第1電極、有機LED層と第2電極から構成される。ここで、有機LED素子は、図1に示すように、基板上に形成されていてもよい。なお、図1中、1は基板、2は第1電極、3は有機LED層、4は第2電極を意味している。

【 0 0 0 5 】

本発明の塗液は、図 1 の有機 L E D 素子の構成の内、有機 L E D 層 3 の形成に使用される。

有機 L E D 層は、少なくとも 1 層の有機発光層を有している。具体的には、有機発光層の単層構造、又は電荷輸送層と有機発光層の多層構造が挙げられる。更に、電荷輸送層及び有機発光層はそれぞれ多層構造であってもよい。

本発明の塗液は、上記有機 L E D 層を構成する層の少なくとも 1 層をインクジェット方法により形成するために使用される。

本発明の有機 L E D 層形成用塗液は、有機発光層形成用塗液と電荷輸送層形成用塗液に分けることができる。

ここで、有機発光層形成用塗液としては、有機材料としての、有機 L E D 層形成用の公知の高分子発光材料、有機 L E D 層形成用の公知の高分子発光材料の前駆体、又は有機 L E D 層形成用の公知の低分子発光材料と公知の高分子材料とを、溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

【 0 0 0 6 】

高分子発光材料としては、例えば、ポリ（2-デシルオキシ-1, 4-フェニレン）（D0-PPP）、ポリ〔2, 5-ビス〔2-（N, N, N-トリエチルアンモニウム）エトキシ〕-1, 4-フェニレン-アルト-1, 4-フェニレン〕ジブロマイド（PPP-NEt₃⁺）、ポリ〔2-（2'-エチルヘキシルオキシ）-5-メトキシ-1, 4-フェニレンビニレン〕（MEH-PPV）、ポリ〔5-メトキシ-（2-プロパノキシサルフォニド）-1, 4-フェニレンビニレン〕（MPS-PPV）、ポリ〔2, 5-ビス（ヘキシルオキシ）-1, 4-フェニレン-（1-シアノビニレン）〕（CN-PPV）、ポリ〔2-（2'-エチルヘキシルオキシ）-5-メトキシ-1, 4-フェニレンビニレン-（1-シアノビニレン）〕（MEH-CN-PPV）、ポリ（9, 9-ジ-n-オクチルフルオレン）（PF）、ポリ（ベンゾチアジアゾールフルオレン）（PBF）、ポリ（ナフチルフルオレン）（PNF）、ポリ（ピチオフェニレンフルオレン）（PTF）等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。高分子発光材料の前駆体としては、例えば、ポリ（p-フェニレン）前駆体（Pre-PPP）、ポリ（p-フェニレンビニレン）前駆体Pre-PPV、ポリ（p-ナフタレンビ

ニレン) (Pre-PNV) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0007】

低分子発光材料としては、例えば、テトラフェニルブタジエン (TPB)、クマリン、ナイルレッド、オキサジアゾール誘導体等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

高分子材料としては、例えば、ポリカーボネート (PC)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリビニルカルバゾール (PVCz) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0008】

また、塗液に、必要に応じて pH 調整用、粘度調整用、浸透促進用、レベリング剤等の添加剤、有機 LED 用、有機光導電体用の公知のホール輸送材料、電子輸送材料等の電荷輸送材料、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。ホール輸送材料としては、例えば、N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン (TPD)、N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン (NPD) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。電子輸送材料としては、例えば、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニレン-5-tert-ブチルフェニル-1, 2, 4-トリアゾール (TAZ)、トリス(8-ヒドロキシナト)アルミニウム (Alq_3) 等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【0009】

電荷輸送層形成用塗液としては、有機材料としての、有機 LED 層形成用及び／又は有機光導電体形成用の公知の高分子電荷輸送材料、その前駆体、あるいは有機 LED 層形成用及び／又は有機光導電体形成用の公知の低分子電荷輸送材料等の有機材料と公知の高分子材料とを、溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

高分子電荷輸送材料としては、例えば、ポリアニリン (PANI)、3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン (PEDT)、ポリスチレンサルフォネート (PSS)、P

VCz、Poly-TPD、ポリ（オキサジアゾール）誘導体（Poly-OXZ）等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【 0 0 1 0 】

高分子電荷輸送材料の前駆体としては、例えば、Pre-PPV、Pre-PNV等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

低分子電荷輸送材料としては、例えば、TPD、NPD、オキサジアゾール誘導体等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

高分子材料としては、例えば、PC、PMMA、PVCz等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

また、塗液には、必要に応じてpH調整用、粘度調整用、浸透促進用、レベリング剤等の添加剤、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。

【 0 0 1 1 】

上記有機材料（高分子発光材料及びその前駆体、低分子発光材料、高分子電荷輸送材料及びその前駆体、低分子電荷輸送材料、高分子材料）の重量平均分子量は、600000未満であり、有機LED層として、必要な200nm以下の膜厚とインクジェットヘッドに適した粘度を得るためには、100000～20000であることがより好ましい。このように特定の重量平均分子量を有機材料が有することにより、ヘッド内で有機材料が詰まることや、ヘッド内での乾燥による溶質（高分子材料、添加剤等）が析出すること等によるヘッドでの目詰まりを防止することができる。これにより連続して有機LED素子を製造できる。

【 0 0 1 2 】

また、有機発光層及び電荷輸送層の形成用塗液を構成する溶媒としては、従来の溶媒を用いることができるが、前記溶媒中に少なくとも20℃における蒸気圧が10mmHg以下の溶媒が1種類以上含有されることが好ましい。そのような溶媒としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン等の多価アルコール及びその誘導体、ホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド化合物、ノナン、デカン

、トリクロロプロパン等の脂肪族炭化水素及びその誘導体、 α -ジクロロベンゼン、キシレン等のベンゼン誘導体等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。なお、これらの溶媒は、他の溶媒と混合して用いることが可能であり、他の溶媒とは、水、メタノール、トルエン等が挙げられる。

【0013】

また、上記の塗液中の有機材料と溶媒の混合比率は、塗液の粘度が、20℃において10 mPa・s 以下になるように調整することが好ましい。より好ましい粘度は、2～6 mPa・s である。

更に、塗液の表面張力が、被塗布面に対して40 dyn/cm以上になるように、塗液中の有機材料と溶媒の種類及びそれらの割合を調整することが好ましい。より好ましい表面張力は、40～70 dyn/cm である。

【0014】

次に、本発明の有機LED素子の形成方法を説明する。なお、有機LED層中、少なくとも1層を本発明の方法で形成しさえすれば、他の層は本発明の方法により作製してもよいし、他の従来の有機薄膜形成方法（例えば、真空蒸着法のようなドライプロセスや、ディップコート、スピンコート法等のウェットプロセス）により作製してもよい。

次に、本発明による有機LED層（例えば、有機発光層、電荷輸送層）層の形成法について説明する。図7に示すように有機発光層は、インクジェット方式により有機発光層形成用塗液を所定の位置に吐出することで、第1電極上又は電荷輸送層上に形成することができる。また、電荷輸送層は、インクジェット方式により電荷輸送層形成用塗液を所定の位置に吐出することで、第1電極上、電荷輸送層上又は有機発光層上に形成することができる。

【0015】

更に、各画素の有機発光層の重なり、混合の防止、膜厚分布の均一化を考慮すると、例えば図1のように、各画素間に隔壁5を形成したほうが好ましい。隔壁としては、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。また、隔壁の材料は、本発明の有機LED用塗液に不溶性もしくは難溶性であることが好ましい。また、より好ましくは、ディスプレイとしての表示品位を上げる目的で、ブ

ラックマトリックス用の材料を用いることが好ましい。

また、1画素を形成する際には、隔壁で区画された一画素内に、1液のみを吐出してもよいし、図8に示すように多液を同一の場所、もしくは、図9に示すように異なる場所に吐出してもよい。また、塗液を吐出するノズルは、各発光色で異なるノズルを用いることが好ましいが、同一の塗液に対して、一つのノズルでもよいが、製造速度を考えると複数のノズルを用いることが好ましい。また、塗液の吐出方式としては、作製する有機LED素子の発光色の配置に応じて、コンテナニアスタイプでも、オンデマンドタイプでもよい。また、塗液中に含まれる有機材料の熱による変質が起こることを防ぐためピエゾ方式が好ましい。

【0016】

塗液を塗布後、溶媒を完全に除去するために、加熱乾燥することが好ましい。また、この加熱乾燥は、空気中でもよいが、有機材料の劣化を防ぐ観点から、不活性ガス中で行うことが好ましい。また、大気圧下で行ってもよいが、有機材料の劣化を防ぐ観点から、減圧下で行うことが好ましい。

上記有機LED層以外の有機LED素子の構成としては、例えば次のような変形例が挙げられる。

【0017】

まず、コントラストを向上させるの観点から、基板1の外側には、偏光板7が設けられていることが好ましい。また、信頼性を向上させる観点からは、有機LED素子の第2電極4上には、封止膜又は封止基板6を設けることが好ましい。

前記有機LED層を挟持する第1電極と第2電極としては、上記有機LED素子において、基板、及び、第1電極が透明電極である場合は、有機LED層からの発光は、基板側から放出されるので、発光効率を高めるため、第2電極が反射電極であること、又は第2電極上に反射膜を有することが好ましい。逆に、第2電極を透明電極として、有機LED層からの発光を第2電極側から放出させることもできる。この場合には、第1電極が反射電極であること、又は基板が反射基板であること、又は第1電極と基板との間に反射膜を有することが好ましい。

【0018】

ここで、基板としては、石英基板、ガラス基板、プラスチック基板が使用可能

であるが本発明はこれらに限定されるものではない。

透明電極の材料としては、CuI、ITO、SnO₂、ZnO等の透明電極を使用できる。反射電極の材料としては、アルミニウム、カルシウム等の金属、マグネシウム-銀、リチウム-アルミニウム等の合金、マグネシウム/銀等の金属同士の積層膜、フッ化リチウム/アルミニウム等の絶縁体と金属との積層膜等を使用することができる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

次に、上記有機LED素子は複数個集積することにより、有機LEDディスプレイを構成する。ここで、有機LEDディスプレイの有機発光層の配置について説明する。有機LEDディスプレイは、図2に示すように、ディスプレイの各部分が異なる発光色を持つエリアから構成されていてもよい。また、図3(a)に示すように、有機LED層が、マトリックス状に配置された構造をもつ場合、そのマトリックス状に配置された有機LED層は、好ましくは、各々が赤色(R)発光画素1、緑色(G)発光画素2、青色(b)発光画素3から構成されていてもよい。更に、このストライプ配列の代わりに、図3(b)、(c)に示すような配列でもよい。また、図3(d)に示されるように赤色(R)発光画素、緑色(G)発光画素、青色(b)発光画素の割合は、必ずしも、1:1:1の比でなくともよい。また、各画素の発光面積は同一でも異なってもよい。なお、図3(b)、図3(c)及び図3(d)の配列は、モザイク配列、デルタ配列及びスクウェア配列と称される。

【0020】

次に、各画素に対応した第1電極間と第2電極間の接続方法について説明する。有機LEDディスプレイは、図4に示すように、少なくとも第1電極又は第2電極をそれぞれの画素に独立の電極にしてもよい。また、図5に示すように、前記有機LED層に対応した第1電極と第2電極を共通の基板上で互いに直交するストライプ状の電極になるように構成されてもよい。更に、図6に示すように、第1電極又は第2電極を薄膜トランジスタ(TFT)を介して共通の電極(ソースバスライン、ゲートバスライン)に接続するように構成してもよい。

ここで、1画素に対応するTFTは、1つでもよいし、複数個でもよい(例え

ば、特開平 8-234683 号公報参照)。また、第 1 電極もしくは第 2 電極が MIM ダイオードを、介して共通の電極に接続していてもよい。(例えば、特開平 10-268798 号公報参照)

【0021】

【実施例】

<有機 LED 層形成用塗液の作製>

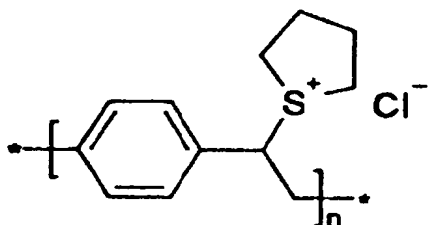
〔有機発光層形成用塗液の作製〕

(実施例 1)

重量平均分子量 20000 の下記構造式 (1) で示されるポリ (p-フェニレンビニレン) の前駆体 (以下、Pre-PPV と略す。) 0.01 g をメタノール中に 0.1 重量% になるように溶かして有機発光層形成用塗液を作製した。

【0022】

【化 1】



【0023】

(実施例 2)

重量平均分子量 20000 の Pre-PPV の替わりに、重量平均分子量 60000 の Pre-PPV 0.01 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして塗液を作製した。

【0024】

(実施例 3)

重量平均分子量 20000 の Pre-PPV の替わりに、重量平均分子量 100000 の Pre-PPV 0.01 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして塗液を作製した。

【0025】

(実施例 4)

重量平均分子量 2 0 0 0 0 の Pre-PPV の替わりに、重量平均分子量 4 0 0 0 0 の Pre-PPV 0. 0 1 g を用い、メタノール中に 0. 0 2 5 重量% になるように溶かしたこと以外は、実施例 1 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 2 6】

(比較例 5)

重量平均分子量 2 0 0 0 0 の Pre-PPV の替わりに、重量平均分子量 6 0 0 0 0 の Pre-PPV 0. 0 1 g を用い、メタノール中に 0. 0 1 5 重量% になるように溶かしたこと以外は、実施例 1 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 2 7】

(実施例 5)

Pre-PPV 0. 1 g をメタノール中に 1. 0 重量% になるように溶かしたこと以外は実施例 3 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 2 8】

(実施例 6)

Pre-PPV 0. 0 0 1 g をメタノール中に 0. 0 1 重量% になるように溶かしたこと以外は実施例 3 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 2 9】

(実施例 7)

メタノールの替わりに、純水を溶媒として用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 3 0】

(実施例 8)

メタノールの替わりに、エチレングリコールを溶媒として用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 3 1】

(実施例 9)

メタノールの替わりに、純水、エチレングリコール、メタノール、の重量比 8 : 1 0 : 5 の混合溶媒を溶媒として用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして

塗液を作製した。

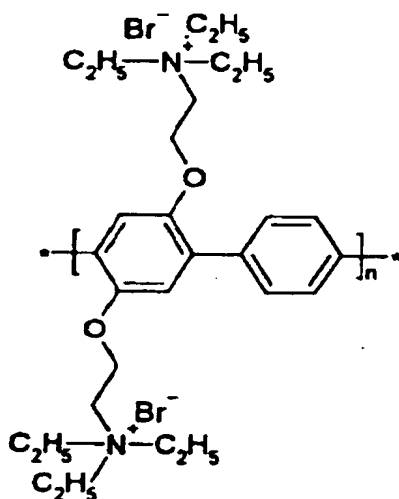
【0032】

(実施例 10)

重量平均分子量 20000 の下記構造式 (2) で示されるポリ [2, 5-ビス [2- (N, N, N-トリエチルアンモニウム) エトキシ]-1, 4-フェニレン-アルト-1, 4-フェニレン] ジブロマイド (以下、PPP-NEt₃⁺と略す。) 0.01 g を純水中に 0.1 重量% になるように溶かして有機発光層形成用塗液を作製した。

【0033】

【化 2】



【0034】

(実施例 11)

重量平均分子量 20000 の PPP-NEt₃⁺ の代わりに、重量平均分子量 6000 の PPP-NEt₃⁺ を 0.01 g 用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして塗液を作製した。

【0035】

(実施例 12)

重量平均分子量 20000 の PPP-NEt₃⁺ の代わりに、重量平均分子量 10000 の PPP-NEt₃⁺ を 0.01 g 用いたこと以外は、実施例 11 と同様にして塗液を作製した。

【0036】

(実施例 1 3)

重量平均分子量 2 0 0 0 0 の PPP-NEt₃⁺ の替わりに、重量平均分子量 4 0 0 0 0 0 の PPP-NEt₃⁺ を 0. 0 1 g 用い、純水中に 0. 0 2 5 重量% になるように溶かしたことを以外は、実施例 1 2 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 3 7】

(比較例 2)

重量平均分子量 2 0 0 0 0 の PPP-NEt₃⁺ の替わりに、重量平均分子量 6 0 0 0 0 0 の PPP-NEt₃⁺ を 0. 0 1 g 用い、純水中に 0. 0 1 5 重量% になるように溶かしたことを以外は、実施例 1 3 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 3 8】

(実施例 1 4)

PPP-NEt₃⁺ 0. 1 g を純水中に 1. 0 重量% になるように溶かしたことを以外は実施例 1 1 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 3 9】

(実施例 1 5)

PPP-NEt₃⁺ 0. 0 0 1 g を純水中に 0. 0 1 重量% になるように溶かしたことを以外は実施例 1 1 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 4 0】

(実施例 1 6)

純水の替わりに、エチレングリコールを溶媒として用いたことを以外は、実施例 1 1 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 4 1】

(実施例 1 7)

純水の替わりに、N-メチル-2-ピロリドン溶媒として用いたことを以外は、実施例 1 1 と同様にして塗液を作製した。

(実施例 1 8)

【0 0 4 2】

純水の替わりに、純水、エチレングリコール、メタノールの重量比 7 0 : 2 0 : 1 0 の混合溶媒を溶媒として用いたことを以外は、実施例 1 0 と同様にして塗液

を作製した。

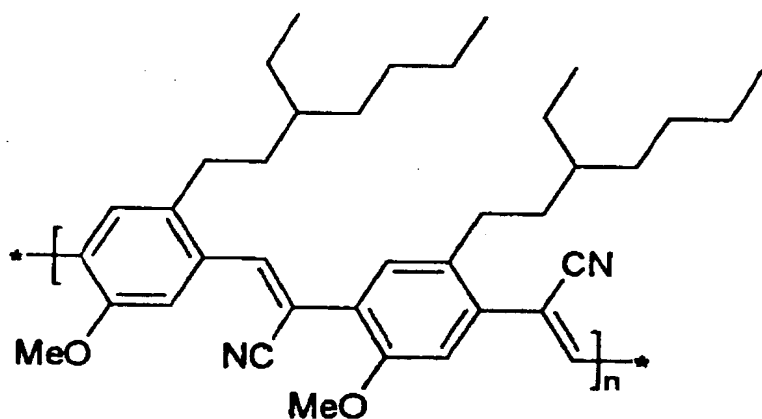
【0043】

(実施例 19)

重量平均分子量 20000 の下記構造式 (3) で示されるポリ [2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ 1,4-フェニレンビニレン-(1-シアノビニレン)] (以下、MEH-CN-PPV と略す。) 0.01 g をトルエン中に 0.1 重量% になるように溶かして有機発光層形成用塗液を作製した。

【0044】

【化 3】



【0045】

(実施例 20)

重量平均分子量 20000 の NEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 60000 の NEH-CN-PPV を 0.01 g 用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして塗液を作製した。

【0046】

(実施例 21)

重量平均分子量 20000 の NEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 100000 の NEH-CN-PPV を 0.01 g 用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして塗液を作製した。

【0047】

(実施例 22)

重量平均分子量 2 0 0 0 0 の MEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 4 0 0 0 0 0 の NEH-CN-PPV を 0. 0 1 g 用い、トルエン中に 0. 0 2 5 重量% になるように溶かしたこと以外は、実施例 1 9 と同様にして塗液を作製した。

【 0 0 4 8 】

(比較例 3)

重量平均分子量 2 0 0 0 0 の MEH-CN-PPV の替わりに、重量平均分子量 6 0 0 0 0 0 の NEH-CN-PPV を 0. 0 1 g 用い、トルエン中に 0. 0 1 5 重量% になるように溶かしたこと以外は、実施例 1 9 と同様にして塗液を作製した。

【 0 0 4 9 】

(実施例 2 3)

MEH-CN-PPV 0. 1 g をトルエン中に 1. 0 重量% になるように溶かしたこと以外は実施例 2 0 と同様にして塗液を作製した。

【 0 0 5 0 】

(実施例 2 4)

MEH-CN-PPV 0. 0 0 1 g をトルエン中に 0. 0 1 重量% になるように溶かしたこと以外は実施例 2 0 と同様にして塗液を作製した。

【 0 0 5 1 】

(実施例 2 5)

トルエンの替わりに、*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として用いたこと以外は、実施例 2 0 と同様にして塗液を作製した。

【 0 0 5 2 】

(実施例 2 6)

トルエンの替わりに、トリクロロプロパンを溶媒として用いたこと以外は、実施例 2 0 と同様にして塗液を作製した。

【 0 0 5 3 】

(実施例 2 7)

トルエンの替わりに、トルエンと *o*-ジクロロベンゼンの重量比 6 0 : 4 0 の混合溶媒を溶媒として用いたこと以外は、実施例 2 1 と同様にして塗液を作製した。

【0 0 5 4】

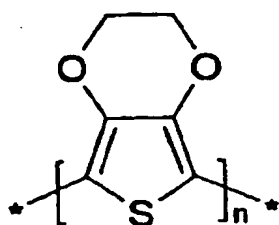
〔電荷輸送層形成用塗液の作製〕

(実施例 2 8)

重量平均分子量 6 0 0 0 0 の下記構造式 (4) で示される 3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン (以下、PEDT と略す。) 0. 0 1 g を純水、エチレングリコール、メタノールの重量比 7 0 : 2 0 : 1 0 の混合溶媒中に 0. 1 重量% になるように溶かして電荷輸送層形成用塗液を作製した。

【0 0 5 5】

【化 4】



【0 0 5 6】

尚、各材料は、公知の方法により合成を行なった。また、各材料の重量平均分子量の調整は、反応条件 (特に、モノマーを高分子化する時に用いる、重合開始剤の量を調整すること) を変えることと、合成した高分子材料を、GPC 又は透析用チューブを用いて特定の分子量をもつものに分けることで行なった。

【0 0 5 7】

<評価 1 : 連続吐出評価>

以上の実施例及び比較例により得られた有機 LED 用塗液をインクジェットプリンティング装置のインクタンクに充填し、有機 LED 層形成用塗液をヘッドノズルから連続的に吐出させ、吐出不良の度合いを測定した。

評価基準は、

- A : 1 0 0 時間以上吐出不良が生じなかったもの
- B : 1 0 0 時間未満で吐出不良が生じたもの
- C : 1 0 時間未満で吐出不良が生じたもの
- D : 1 時間未満で吐出不良が生じたもの

E : 最初から吐出不良が生じたもの

＋ : 吐出不良が生じたものを 1 0 回クリーニング後、再度有機 L E D 層形成用塗液を充填し、ヘッドノズルから塗液を吐出させ、塗液が吐出したもの

－ : 吐出不良が生じたものを 1 0 回クリーニング後、再度有機 L E D 層形成用塗液を充填し、ヘッドノズルから塗液を吐出させ、塗液が吐出しなかったものとした。

【 0 0 5 8 】

< 評価 2 : クリーニング評価 >

上記評価 1 で吐出不良を起こしたものに関して、クリーニングを行って、再度吐出を行ない吐出不良の度合いを測定した。ここで、クリーニングとは、有機 L E D 層形成用塗液作製に用いた溶媒のみをヘッドの充填して吐出させることでヘッド内の不要物を除去することである。

評価基準は、

○ : クリーニングにより有機 L E D 層形成用塗液が吐出したもの

× : クリーニングを行なっても有機 L E D 層形成用塗液が吐出しなかったものとした。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

	材料				塗液の 粘度 (mPa・s)	評価法	
	溶媒			有機材料 の 重量平均 分子量		1	2
	溶媒名	混合比 (%)	蒸気圧 (mmHg)				
実施例 1	メタノール	100	97.3	20,000	1.32	C	○
実施例 2	メタノール	100	97.3	60,000	2.47	C	○
実施例 3	メタノール	100	97.3	100,000	4.25	C	○
実施例 4	メタノール	100	97.3	400,000	5.96	C	○
比較例 1	メタノール	100	97.3	600,000	4.82	E	×
実施例 5	メタノール	100	97.3	100,000	22.1	D	○
実施例 6	メタノール	100	97.3	100,000	1.49	C	○
実施例 7	純水	100	17.5	60,000	3.01	B	○
実施例 8	エチレングリコール	100	0.083	60,000	61.8	D	×
実施例 9	純水	85	17.5	60,000	3.87	A	—
	エチレングリコール	10	0.083				
	メタノール	5	97.3				
実施例 10	純水	100	17.5	20,000	1.48	B	○
実施例 11	純水	100	17.5	60,000	2.56	B	○
実施例 12	純水	100	17.5	100,000	4.13	B	○
実施例 13	純水	100	17.5	400,000	3.78	B	○
比較例 2	純水	100	17.5	600,000	4.78	E	×
実施例 14	純水	100	17.5	60,000	14.3	D	○
実施例 15	純水	100	17.5	60,000	1.56	B	○
実施例 16	エチレングリコール	100	0.083	60,000	58.7	D	×
実施例 17	N-メチル-2-ピロリドン	100	0.093	60,000	4.35	A	—
実施例 18	純水	70	17.5	20,000	2.56	A	—
	エチレングリコール	20	0.083				
	メタノール	10	97.3				
実施例 19	トルエン	100	21.8	20,000	1.29	B	○
実施例 20	トルエン	100	21.8	60,000	2.38	B	○
実施例 21	トルエン	100	21.8	100,000	4.16	B	○
実施例 22	トルエン	100	21.8	400,000	3.88	B	○
比較例 3	トルエン	100	21.8	600,000	3.79	E	×
実施例 23	トルエン	100	21.8	60,000	13.7	D	○
実施例 24	トルエン	100	21.8	60,000	1.32	B	○
実施例 25	o-ジクロロベンゼン	100	1.00	60,000	48.3	D	○
実施例 26	トリクロロベンゼン	100	2.38	60,000	34.4	D	×
実施例 27	トルエン	60	21.8	100,000	5.63	A	—
	o-ジクロロベンゼン	40	1.00				
実施例 28	純水	70	17.5	60,000	3.22	A	—
	エチレングリコール	20	0.083				
	メタノール	10	97.3				

【0060】

＜有機LEDディスプレイの作製＞

（実施例 29）

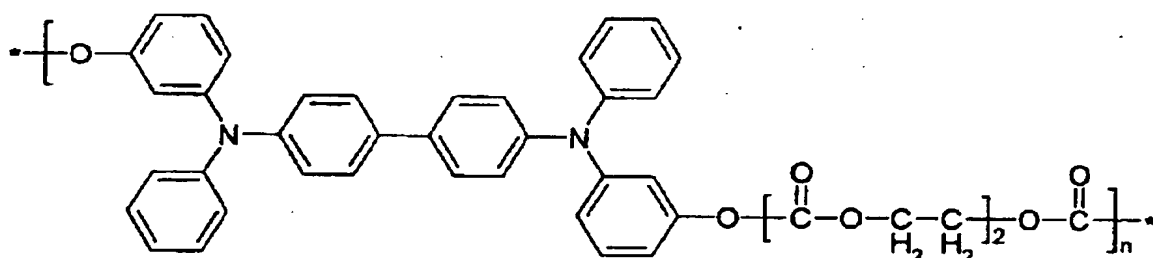
130 nmの膜厚を持つITO付きガラス基板のITOを、フォトリソグラフィ法により幅220 μm 、ピッチ200 μm のITO透明ストライプ電極（第1電極：陽極）を作製した。

次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いて超音波洗浄を各10分行い、次いでUVオゾン処理と O_2 プラズマ処理を各10分行なった。

次に、下記構造式（5）で示される（トリフェニルアミン-カーボネート）コポリマー（以下、Poly-TPDと略す。）とトリス（4-ブロモフェニル）アミニウム-ヘキサクロロ-アンチモネートを85：15の重量比でジクロロエタンに溶かした液を用いてスピンコーターにより100 nmの層を形成した。

【0061】

【化5】



【0062】

次に、インクジェットプリンティング装置により、赤、緑、青色に発光する発光材料を前記ITO上にストライプ状にパターンニング塗布し、厚さ100 nmの有機発光層を形成する。ここで、各有機発光層形成用塗液としては、赤色有機発光層用としては、前記実施例27のMEH-CN-PPV、緑色有機発光層用としては、前記実施例9のPre-PPV、青色発光用として、前記実施例18のPPP- NEt_3^+ を使用した。ただし、有機発光層形成に際しては、Pre-PPVの膜を最初に形成後、Ar雰囲気下で150℃で6時間、加熱処理を行うことで、PPVに変換した後、赤色有機発光層と青色有機発光層を形成した。

【0063】

次に、LiFを蒸着法により0.9 nm形成し、厚さ0.2 μm 、幅300 μm 、ピッチ320 μm のAl電極（第2電極：陰極）をシャドウマスクを用いた蒸着法

により形成した。

最後にエポキシ樹脂を用いて封止して複数の有機LED素子からなる有機LEDディスプレイを完成させた。

以上のようにして作製した有機LEDディスプレイは、陽極と陰極間、陽極及び陰極間でのショートは観測されなかった。また、作製した有機LEDディスプレイに40Vのパルス電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【0064】

(実施例30)

130nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法により幅220 μ mピッチ200 μ mのITO透明ストライプ電極（第1電極：陽極）を作製する。

上記と同じ方法で洗浄する。

次に、ポジ型レジストを用いてITOと平行の方向には220 μ mピッチ、40 μ m幅、5 μ m膜厚で、ITOと直行する方向には320 μ mピッチで、40 μ m幅、5 μ m膜厚の隔壁をフォトレジスト法により作製した。

次に、赤色発光画素として、インクジェットプリンティング装置により、正孔輸送層として、実施例9のPre-PPVを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。この上に、赤色有機発光層として、実施例27のMEH-CN-PPVを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。

【0065】

次に、緑色発光画素として、インクジェットプリンティング装置により、正孔輸送層として、実施例28のPEDTを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。この上に、緑色有機発光層として、実施例9のPre-PPVを含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。

次に、青色発光画素として、インクジェットプリンティング装置により、青色有機発光層として、実施例18のPPP-NEt₃⁺を含む塗液を用いて100nmの厚さで形成した。

次に、LiFを蒸着法により0.9nm形成し、厚さ0.2 μ m、幅300 μ m、ピッチ320 μ mのAl電極（第2電極：陰極）をシャドウマスクを用いた蒸着法

により形成した。

【 0 0 6 6 】

最後にエポキシ樹脂を用いて封止して複数の有機 L E D 素子からなる有機 L E D ディスプレイを完成させた。

以上のようにして作製した有機 L E D ディスプレイは、陽極と陰極、陽極間及び陰極間でのショートは観測されなかった。また、作製した有機 L E D ディスプレイに 4 0 V のパルス電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【 0 0 6 7 】

(実施例 3 1)

ガラス基板上に、薄膜トランジスタを形成してから、IT0からなる層を積層した。

次に、IT0からなる層をパターン化して第 1 電極（陽極）を形成し、陽極間に実施例 3 0 と同様にして隔壁を作製した。

次に、実施例 3 0 と同様にして有機 L E D 素子を形成した。

次に、LiFを蒸着法により 0. 9 nm 形成し、厚さ 0. 2 μ m の Al 電極（第 2 電極：陰極）を蒸着法により形成した。

【 0 0 6 8 】

最後にエポキシ樹脂を用いて封止して複数の有機 L E D 素子からなる有機 L E D ディスプレイを完成させた。

以上のようにして作製した有機 L E D ディスプレイに 5 V 直流電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

【 0 0 6 9 】

【発明の効果】

少なくとも溶媒と有機材料を含有する塗液であって、前記有機材料の重量平均分子量が 6 0 0 0 0 0 未満であり、好ましくは前記塗液の 2 0 $^{\circ}$ C における粘度が 1 0 m P a \cdot s 以下であり、またより好ましくは溶媒中に少なくとも 2 0 $^{\circ}$ C における蒸気圧が 1 0 m m H g 以下の溶剤が含有させることで、前記有機 L E D 用塗液をインクジェットプリンターのヘッドに充填して吐出を行なった時でも、ヘッドでの目詰まりを防止でき、連続して有機 L E D 素子を製造することが可能とな

る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による有機 L E D 素子の概略断面図である。

【図 2】

本発明による有機 L E D ディスプレイの有機発光層の配置の概略部分平面図である。

【図 3】

本発明による有機 L E D ディスプレイの有機発光層の配置の概略部分平面図である。

【図 4】

本発明の有機 L E D ディスプレイの概略部分平面透視図である。

【図 5】

本発明の有機 L E D ディスプレイの概略部分平面透視図である。

【図 6】

本発明の有機 L E D ディスプレイの概略部分平面透視図である。

【図 7】

本発明による有機 L E D 層の形成工程の概略図である。

【図 8】

本発明によるインクの吐出方法の概略図である。

【図 9】

本発明によるインクの吐出方法の概略図である。

【符号の説明】

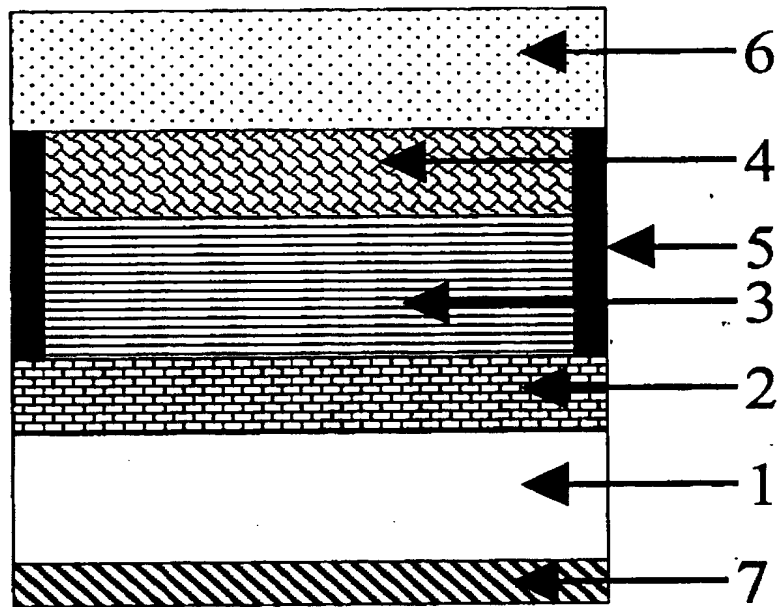
- 1 基板
- 2 第 1 電極
- 3 有機 L E D 層
- 4 第 2 電極
- 5 隔壁
- 6 封止膜又は封止基板

- 7 偏光板
- 8 赤色発光画素
- 9 緑色発光画素
- 1 0 青色発光画素
- 1 1 薄膜トランジスタ (TFT)
- 1 2 ソースバスライン
- 1 3 ゲートバスライン
- 1 4 インクジェットプリンターヘッド

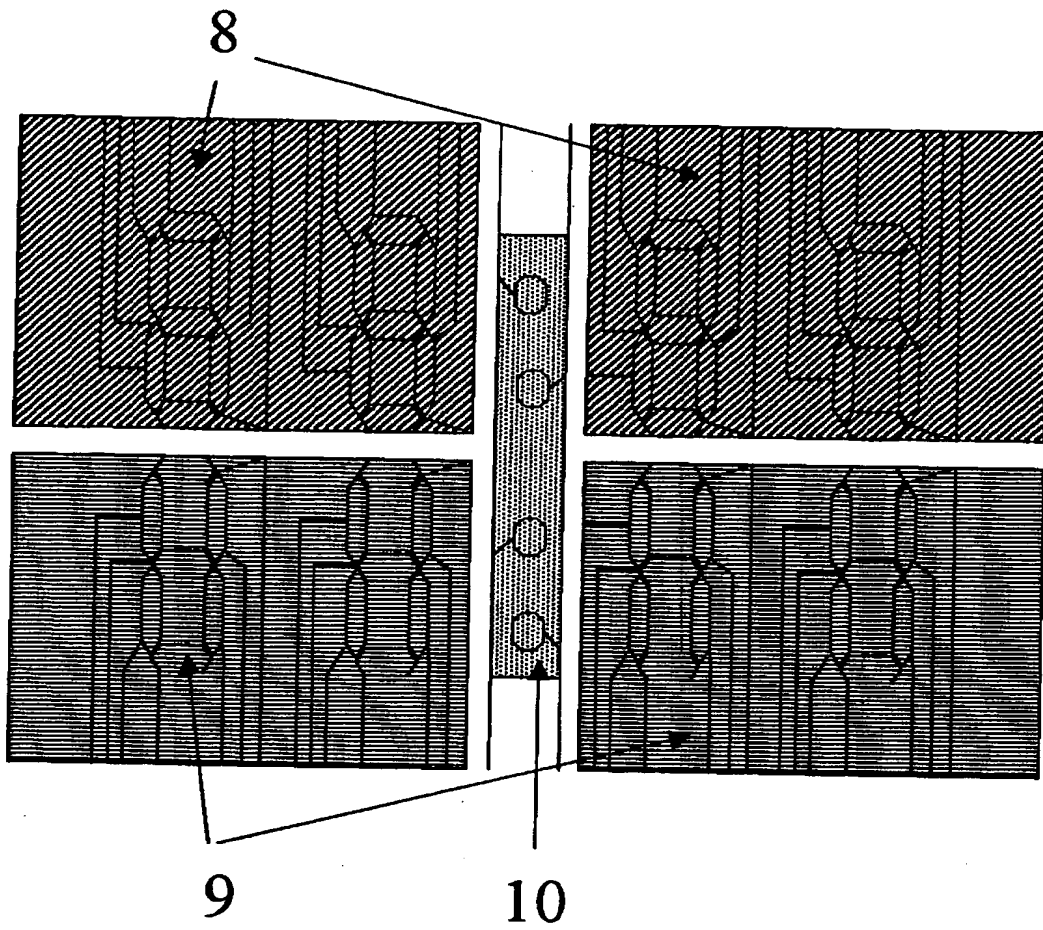
【書類名】

図面

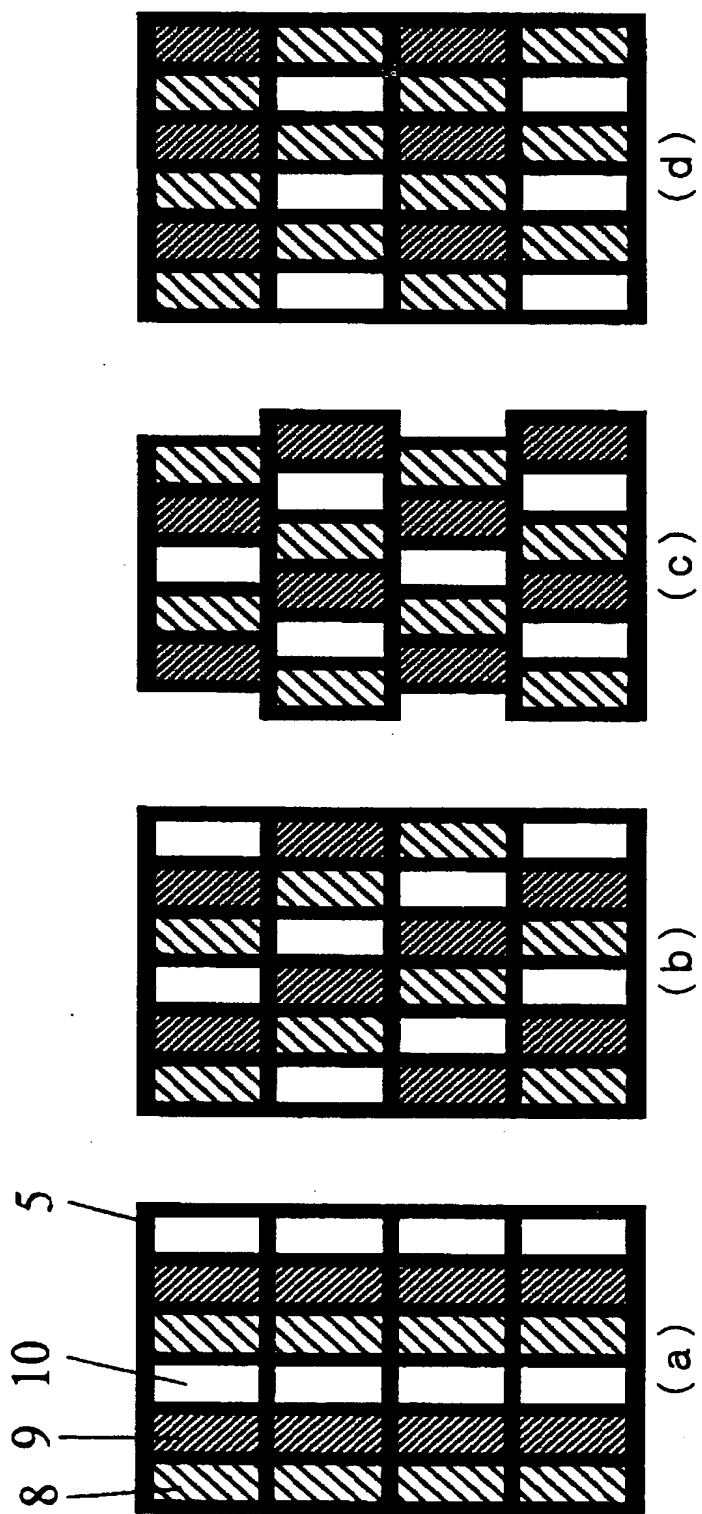
【図 1】



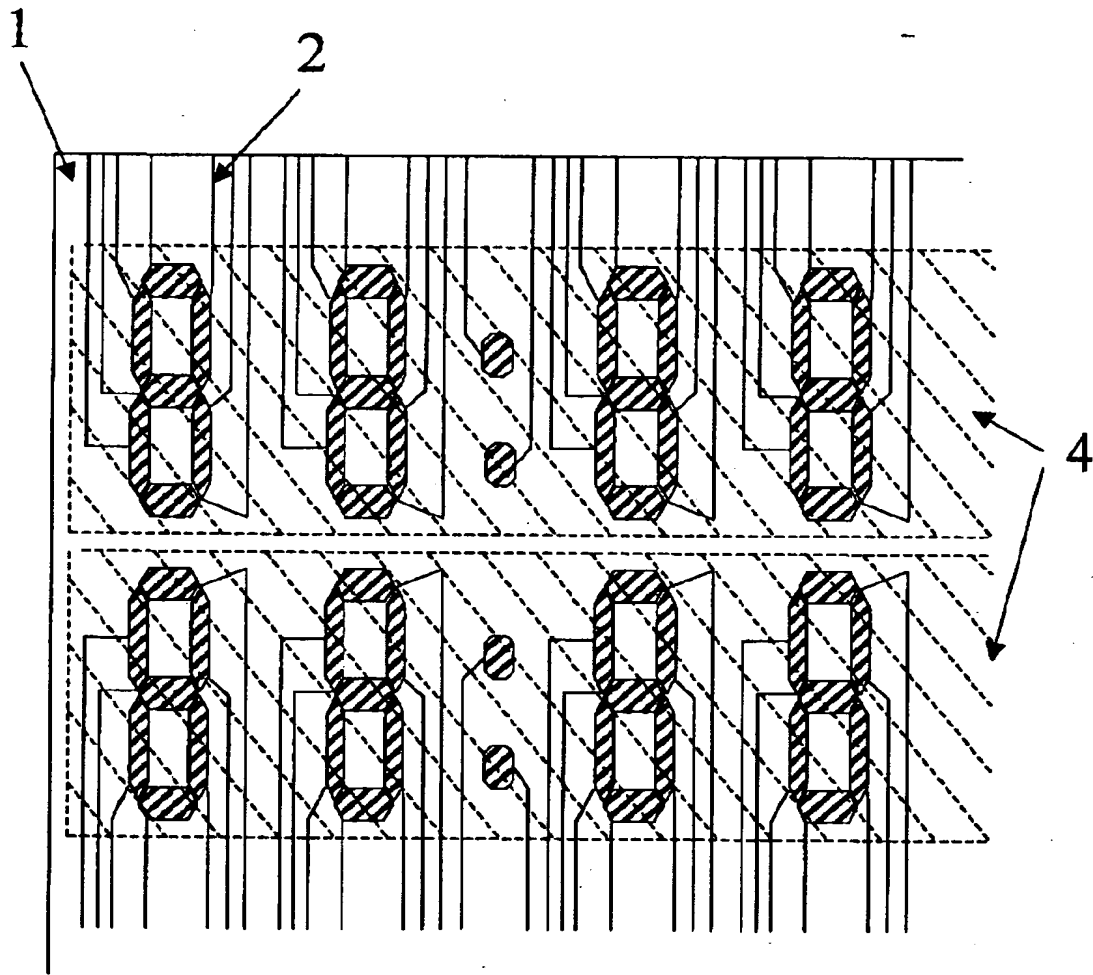
【図2】



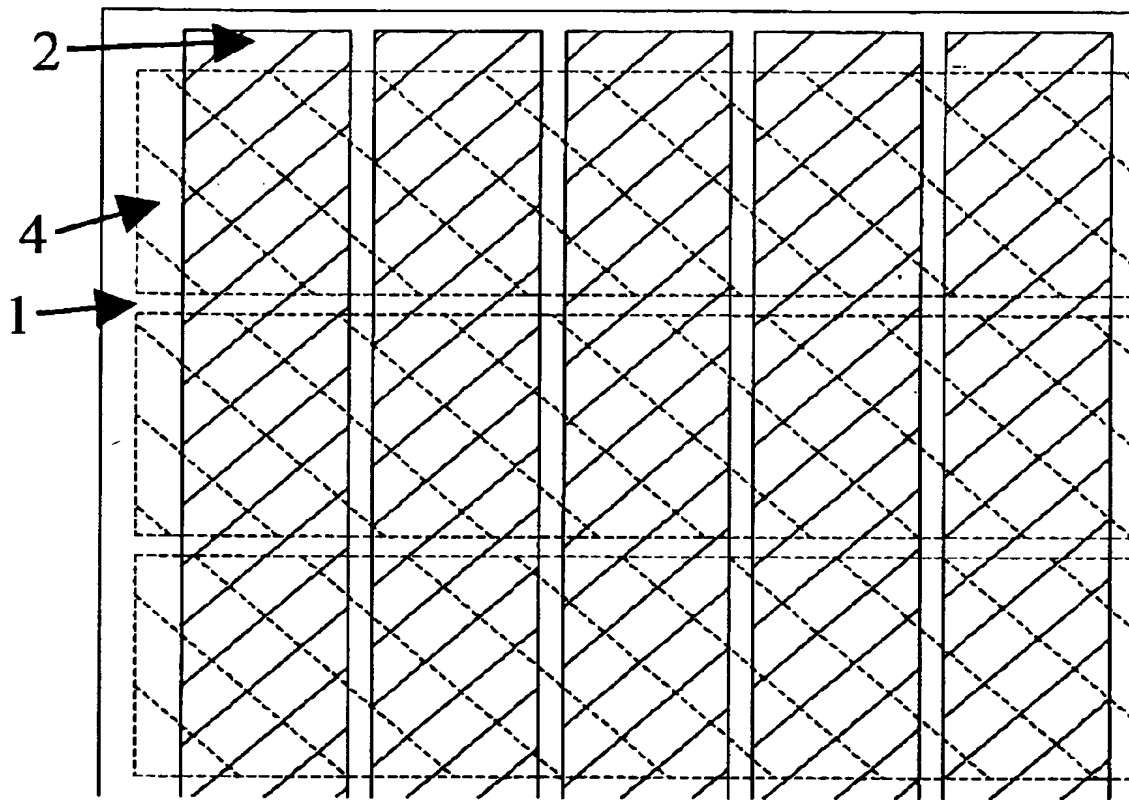
【図 3】



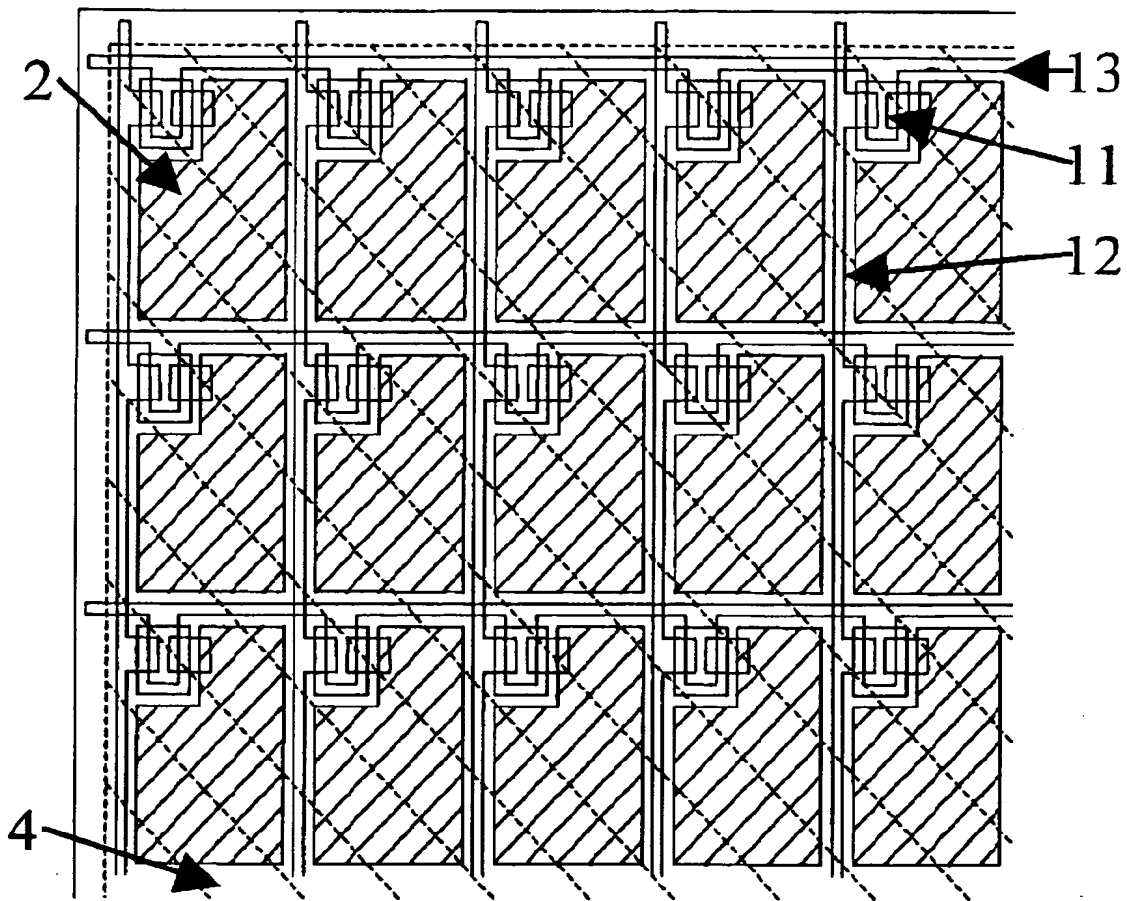
【図4】



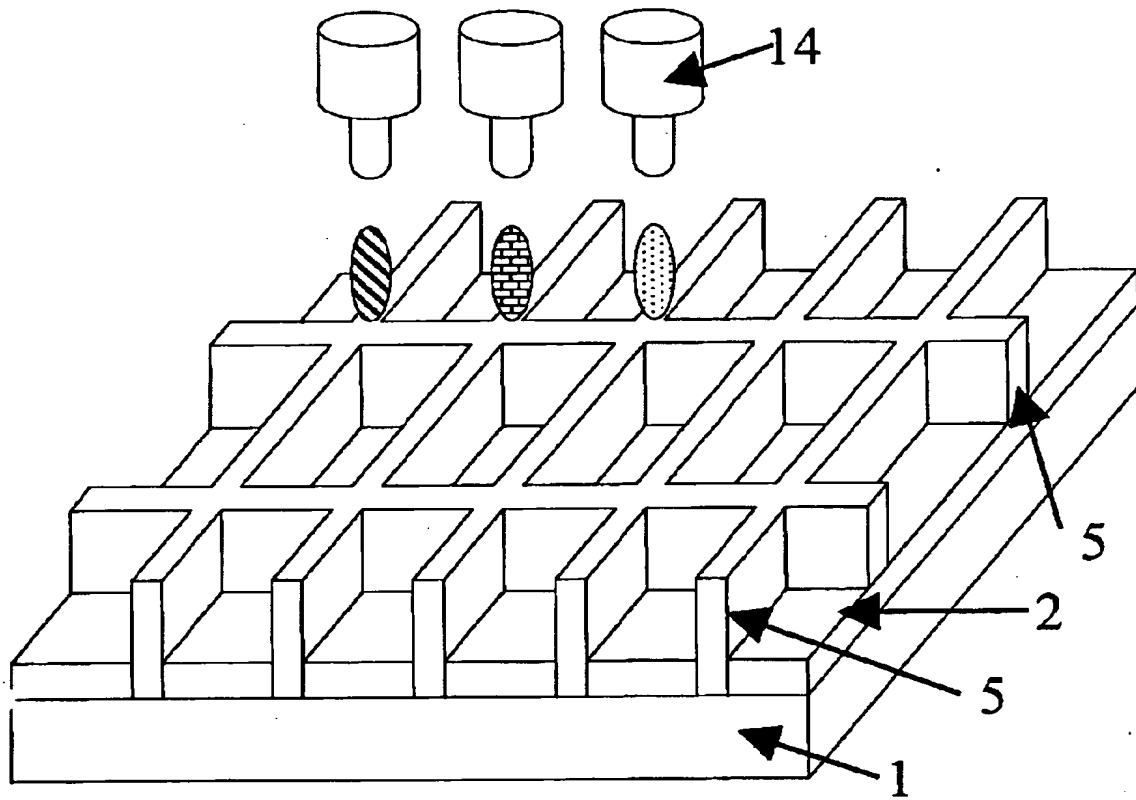
【図 5】



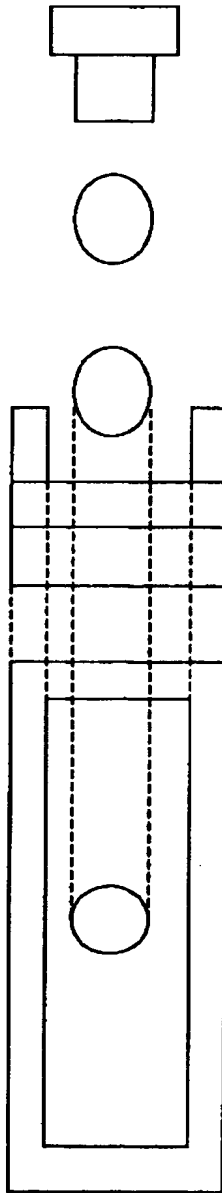
【図 6】



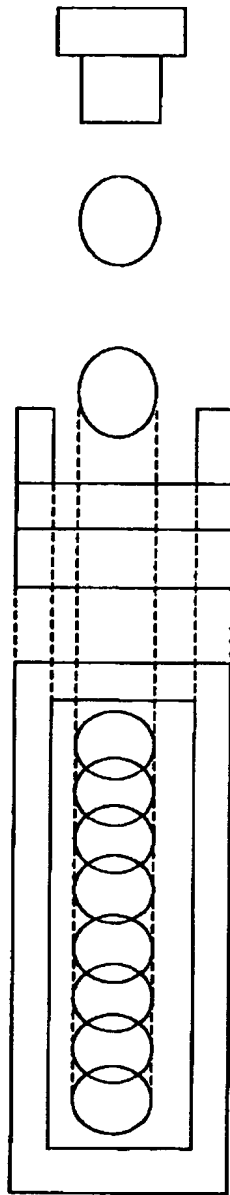
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクジェットプリンターのヘッドでの有機LED層用塗液の目詰まりを防止することを課題とする。

【解決手段】 少なくとも溶媒と有機材料を含有し、有機材料の重量平均分子量が60000未満である有機LED層形成用塗液により上記課題を解決する。

【選択図】 図7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
氏 名	シャープ株式会社